



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Akt nzeichen: P 32 46 905.5
②② Anmeldetag: 18. 12. 82
④③ Offenlegungstag: 20. 6. 84

DE 3246905 A 1

⑦① Anmelder:
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Arndt, Peter-Joseph, Dr., 6104 Seeh.-Jugenheim,
DE; Wenzel, Franz, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Lowitz,
Joachim, 6146 Alsbach, DE; Müller, Manfred, 6101
Roßdorf, DE

Behördeneigentlich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und Copolymerisaten desselben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und Copolymerisaten des Methacrylamids in festem Zustand durch radikalische Polymerisation des Methacrylamids gegebenenfalls zusammen mit weiteren wasserlöslichen Comonomeren in wäßriger Phase, wobei man in einer wäßrigen Schmelze enthaltend Methacrylamid und gegebenenfalls weitere Monomere, die zusammen 20-90 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Schmelze, ausmachen und in einem Temperaturbereich von 20-90°C auf einer wärmeregulierbaren Unterlage vorzugsweise mit nichtmetallischer Trennfläche in einer 1-10 cm starken Schicht polymerisiert und gegebenenfalls bis zum Festwerden lagert.

DE 3246905 A 1

Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und
Copolymerisaten desselben

Patentansprüche

5

1.

Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid
und Copolymerisaten des Methacrylamids in festem
Zustand durch radikalische Polymerisation des
Methacrylamids gegebenenfalls zusammen mit wei-
10 teren wasserlöslichen Comonomeren in wäßriger
Phase,

dadurch gekennzeichnet,

15

daß man in einer wäßrigen Schmelze enthaltend
Methacrylamid und gegebenenfalls weitere, Monomere,
die zusammen 20 - 90 Gew.-%, bezogen auf die
wäßrige Schmelze, ausmachen und in einem Tempera-
turbereich von 20 - 90°C auf einer wärmerегulier-
baren Unterlage in einer 1 - 10 cm starken Schicht
20 polymerisiert und gegebenenfalls bis zum Fest-
werden lagert.

25

2. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid
und Copolymerisaten des Methacrylamids gemäß
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Polymerisaten auf einer wärmerегulierbaren Unter-
lage mit nichtmetallischer Trennfläche durchführt.

30

3. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und Copolymerisaten des Methacrylamids gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensprodukte nach Teilverseifung einer 1,5-%igen Aufschlämmung der Polymerisate in 0,5-%iger Natronlauge während 90 Minuten bei 80 - 90°C eine homogene Lösung mit einer Viskosität η_{spec} von 0,1 - 150 dl/g [in 0,01 %-iger Kochsalz-Lösung] bilden.
4. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und Copolymerisaten des Methacrylamids gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und Copolymerisaten des Methacrylamids gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren als UV-Polymerisation durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Anwesenheit von Photo-Sensibilisatoren durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Polymerisation in Anwesenheit von Benzoin, Benzoinethern oder Benzilderivaten durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchführt.
- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter Verwendung von Ameisensäure durchführt.
- 10 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einer 1 - 5 cm starken Schicht durchgeführt wird.
- 15 11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren 40 - 70 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Schmelze, ausmachen.
- 20
- 25
- 30

Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und
Copolymerisaten desselben

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylamid und Copolymerisaten desselben in fester Form aus wäßrigen Schmelzen.

10

Stand der Technik

Zur Unterstützung der Ausfällung von Trüben in wäßrigem Milieu hat die Technik verschiedene Typen von Flockungshilfsmitteln auf Polymerbasis entwickelt, die in der Regel wasserlöslich sein müssen. Die verschiedenen Typen von auszufällenden Substanzen machen den Einsatz verschiedenartiger Flockungshilfsmittel auf Polymerbasis erforderlich. So finden einerseits nichtionogene Polymere, andererseits auch ionogene Polymere (Polyelektrolyte) mit zur Wechselwirkung geeigneten funktionellen Gruppen Anwendung als Flockungshilfsmittel. Wichtige Vertreter der nichtionogenen polymeren Flockungshilfsmittel sind die Polyacrylamide sowie teilverseifte ionogene Polyacrylamide bzw. Copolymere der Acrylamide mit Vinylcarbonsäuren.

25

In der Literatur werden die Monomeren Acrylamid und Methacrylamid auch im Zusammenhang mit Copolymerisaten häufig als technische Äquivalente behandelt. Betrachtet man die Produkteigenschaften z.B. im Anwendungsbereich Flockungsmittel, so kann von Äquivalenz nur sehr bedingt

30

-2-6-

die Rede sein. Eine Voraussage, welches Flockungsmittel für einen bestimmten Anwendungszweck spezifisch geeignet ist, kann auf der Grundlage des gegenwärtigen Wissens ohnehin nicht gemacht werden. (Vgl. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 11, Verlag Chemie). Nach der herrschenden Auffassung begünstigen hohe Molekülmassen (bis in die Größenordnung von 10^7) die Flockungswirkung der Polymeren. Im Interesse eines hohen Molekulargewichts werden olefinisch ungesättigte Monomere einerseits in wässriger Lösung (zur Ausschaltung der Übertragungsfunktion organischer Lösungsmittel) und andererseits bei möglichst niedriger Temperatur polymerisiert.

Zweckdienlich ist ferner die Verwendung minimaler Mengen an Radikalinitiatoren bzw. die Auslösung der Polymerisation durch energiereiche Strahlung (z.B. UV). Aus der DE-OS 22 48 715 ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Acrylpolymerisaten bekannt, bei dem eine wässrige konzentrierte Lösung der Monomeren in Gegenwart eines Photopolymerisationsbeschleunigers in Form einer Schicht oder in Tröpfchenform auf einen starren oder beweglichen Träger aufgebracht und bestrahlt wird. Als erfinderisch gilt die Maßnahme, der wässrigen Lösung einen Initiator zuzugeben, der die Wirkung des Photo-Polymerisationsbeschleunigers verstärkt und vervollständigt, wodurch Acrylpolymerisate und -copolymerisate mit niedrigerem Molekulargewicht erhalten werden. Beispielhaft belegt sind Copolymerisate des Acrylamids mit Acrylnitril und/oder Acrylsäure, jedoch nicht Meth-

-3-6.

acrylamid. Schwierigkeiten entstehen wegen der Klebrigkeit der Produkte. Die Anmeldung zielt u.a. auf die Verwendung von Bändern, insbesondere von Stahlbändern ab, deren Oberfläche nicht wasserabweisend ausgestattet zu werden braucht. Zur Polymerisation werden die Bänder gekühlt.

Aufgabe

Als besonders schwierig hat sich die Polymerisation bzw. Copolymerisation von Methacrylamid zu Polymeren hoher Molekülmasse erwiesen. Insbesondere unkontrollierte Imidbildung senkt im allgemeinen die Wasserlöslichkeit drastisch ab. Die Imidbildung wird erwartungsgemäß durch erhöhte Temperatur und durch Säurekatalyse begünstigt. (Vgl. US-PS 2 486 190). Nach dem Stand der Technik war zu erwarten, daß Polymethacrylamide unterhalb einer gewissen Molgewichtsgrenze im Hinblick auf eine Anwendung im Flockungsmittelbereich zu wenig wirksam seien. In jedem Fall war das Interesse der Technik auf hochmolekulare, nach Möglichkeit mahlbare Feststoffe gerichtet, die sich z.B. nach Teilverseifung ohne nennenswerten Polymerabbau in wasserlösliche, hochmolekulare Produkte überführen lassen. Bisher stand der Technik kein Verfahren zur Verfügung, das den Anforderungen an die Polymerisation von Methacrylamid gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren für die angegebenen Zwecke ohne gravierende Einschränkungen genügt hätte. Anzustreben war ferner eine Umsetzung, die zu einem geringen Restmonomergehalt, beispielsweise < 5 Gew.-% (bezogen auf die gesamten Monomeren) vorzugsweise < 0,5 Gew.-%, führt.

- 4 - 7 -

Lösung

Zur Lösung der vorliegenden Aufgabe wird das Verfahren gemäß den Ansprüchen vorgeschlagen. Die erfindungsgemäß
5 erhältlichen Produkte sind in der Regel mahlbar; sie lassen sich nach Teilverseifung durch wäßriges Alkali ohne nennenswerten Polymerabbau in wasserlösliche hochmolekulare Produkte überführen. Diese Eigenschaft läßt sich zur zusätzlichen Charakterisierung der Verfahrens-
10 produkte heranziehen (s. unten).

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft in erster Linie Methacrylamid, daneben als Comonomere Acrylamid, Methacrylnitril und Acrylnitril sowie weitere wasserlösliche
15 Monomere wie polymerisationsfähige Säuren und ihre Salze, insbesondere die Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar- und die Itaconsäure; ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und Hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure.
20 Weiter aminogruppenhaltige und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl- und der Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und die Triethylammoniumalkylester
25 sowie die entsprechenden Amide. Die wasserlöslichen bzw. hydrophilen Comonomeren seien als Comonomere vom Typ A bezeichnet. Ferner können in geringen Anteilen vernetzende Monomere wie z.B. Monomere mit mehr als einer polymerisationsfähigen Gruppe im Molekül copolymerisiert
30 werden (Comonomere vom Typ B).

- 5 - 8.

Im untergeordneten Umfang können noch wasserunlösliche Comonomere copolymerisiert werden wie die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole, (Comonomere vom Typ C). Im
5 allgemeinen liegt der Anteil an den Monomeren vom Typ A bei 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren vom Typ B liegt bei 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die
10 wasserunlöslichen (hydrophoben) Monomeren vom Typ C machen in der Regel 0 bis 10 Gew.-% der Monomeren aus.

Der Anteil des Methacrylamids an den Copolymerisaten liegt in der Regel zwischen 50 und 100 Gew.-%, vor-
15 zugsweise zwischen 80 und 100 Gew.-%. Der Anteil an den sonstigen Comonomeren orientiert sich an dem angestrebten Verwendungszweck.

Als vernetzende Monomere vom Typ B seien Amide wie das
20 Methylenbisacryl- bzw. methacrylamid, ferner Ester von Polyolen wie das Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, ferner Vinylmethacrylat und Allylverbindungen wie Allylmethacrylat, Allylcyanurat, ferner vernetzungsfähige
25 Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Äther.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer wäßrigen Schmelze, enthaltend die Monomeren, in einer Konzentration von 20 - 90, insbesondere 40 - 70 Gew.-%, bezogen
30 auf die wäßrige Schmelze und im Temperaturbereich von

-6- 9.

20 - 90°, vorzugsweise 50 - 80°C, durchgeführt.

Nach dem Stand der Technik schienen derart hochkonzentrierte wäßrige Schmelzen wegen der mit steigender Konzentration und steigener Temperatur zunehmenden Vernetzungseigung völlig ungeeignet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung zu sein. Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung einer wärmeregulierbaren Unterlage, vorzugsweise mit nicht-metallischer Trennfläche durchgeführt, wobei die Schichtdicke der wäßrigen Schmelze 1 - 10, vorzugsweise 1 - 5 cm beträgt. Für das Verfahren bietet sich z.B. die Bandpolymerisation auf nichtmetallischen Bändern oder Bändern mit nichtmetallischer Trennfläche an. Als nichtmetallische (polymere) Werkstoffe kommen z.B. (halogenierte) Polyolefine wie Polytetrafluorethylen, Polyester oder Polyamide in Frage. Stoffe, die als Übertragungsmittel reagieren können, werden, wenn hohe Molekulargewichte angestrebt werden, im allgemeinen ausgeschlossen. (Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß man mit Hilfe von Übertragungsmitteln bzw. von Reglern die Kettenlänge und damit das Molgewicht regulieren, d.h. im allgemeinen erniedrigen kann).

Der Einfluß der Regler wird z.B. aus den Beispielen deutlich. Als Regler kommt z.B. Ameisensäure in Anlehnung an das Verfahren der US-PS 4 361 687 oder Schwefelregler wie z.B. Mercaptoäthanol, Thioglykolsäure, Tetramercapto-pentaerythrit u.ä. infrage.

Der Gehalt an Reglern liegt in der Regel zwischen 0 und 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate bzw. Copolymerisate des Methacrylamids können im allge-

-7- 10.

meinen auch dadurch gekennzeichnet werden, daß nach
Teilverseifung einer 1,5 Gew. - %-igen Aufschlämmung der
Polymerisate in 0,5 %-iger Natronlauge während 90 Minuten
bei 80 - 90°C eine homogene Lösung mit einer Viskosität
5 η_{spez} / c von 0,1 - 150 dl/g [in 0,01 %-iger
Kochsalzlösung] resultiert.

Vorteilhafterweise wird das Verfahren als UV-Polymerisa-
tion in Anlehnung in an sich bekannte Verfahren durchge-
10 führt. Als UV-Quelle kommen beispielsweise UV-Lampen vom
Typ OSRAM L 40-70 W (Strahlungsbereich 200 - 500 nm,
Maximum ca. 320 - 400 nm) oder Quecksilberdampflampen,
günstigenfalls auch Tageslicht infrage. Zweckmäßiger-
weise enthalten die Polymerisationsansätze Photosensi-
15 bilisatoren wie Benzoin und Benzoinderivate wie bei-
spielsweise Benzoinether, z.B. den Benzoin-Ethyl-Propyl-
ether, Benzilderivate wie z.B. Benzilmethylketal. Al-
ternativ oder in Kombination mit den Photosensibilisa-
toren können auch an sich bekannte Radikalinitiatoren wie
20 Azoverbindungen, wie das 2,2'-Azobis-(isobutyronitril),
das 2,2-Azobis-(isobuttersäurehydrazid), das 2,2-Azo-
bis-(isobuttersäureamid), 2,2'-Azobis-(ethylisobutyrat),
4,4'-Azobis-14-cyanovaleriansäure), das 1,1'-Azobis-(cy-
clohexan-1-nitril), das Azobis-(isobutanol), das
25 Azo-bis-(isobutylacetat) sowie Perverbindungen wie
Ammoniumpersulfat, Benzoylperoxid, tert. Butylperpivalat
u.a. gegebenenfalls mehrere gleichzeitig verwendet
werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an Photosensi-
bilisatoren bei 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis
30 0,1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Der

- 8 - 11.

Gehalt an Radikalinitiatoren liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

- 5 Gegen Ende des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich bei den in Schichtdicken von 1 - 5 cm durchgeführten Ansätzen die Tendenz festzuwerden. (Festes Gel). Der Festzustand tritt, wenn nicht bereits während des Polymerisationsverfahrens, in der Regel spätestens nach 10 -
10 50 Stunden beim Stehenlassen an der Luft ein. Energieaufwendige Trocknungsoperationen sind möglich, jedoch im allgemeinen nicht erforderlich. Der Polymerisationsvorgang nimmt in der Regel 1 - 24 Stunden in Anspruch, in gewisser Abhängigkeit von den Verfahrensparametern wie Tempera-
15 turen, Energiezufuhr bei der Bestrahlung usw. Die Einhaltung des erfindungsgemäß vorgesehenen Temperaturbereichs von 20 - 90, vorzugsweise 50 - 80°C kann, wie schon erwähnt, durch Verwendung einer thermoregulierbaren Unterlage eingehalten werden. In der Praxis werden z.B.
20 heiz- und kühlbare Stahltransportbänder vorzugsweise mit einer Trennfolie, z.B. aus Polyester, TEFLON[®], Polyamid angewendet.

- 25 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

- 30 Der Wert für die Viskosität η_{spez} wird nach Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie, Ed. 14/1, S. 81-84, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961 bzw. nach DIN 51 562, DIN 1342 und DIN 7745 bestimmt.

Erfahrungsgemäß liegt der Restmonomergehalt nach dem Verfahren der Erfindung bei <0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

- 9 - 12

Beispiel 1

Polymerisation von Methacrylamid ohne Regler

5 In ein beheizbares Rührgefäß wird bei 50°C Methacrylamid
portionsweise in permutiertes Wasser eingetragen bis eine
50 %ige Schmelze an Methacrylamid entsteht. Bezogen auf Fest-
stoff werden zu dieser Schmelze 500 ppm Benzoinethylether als
1 %ige Lösung in Dimethylformamid zugesetzt. Anschließend wird
10 die Schmelze auf ein auf 50°C temperiertes bewegliches Poly-
merisations-Stahlband mit einer 50 µm-starken Polyesterfolie
als Trennschicht in 20 mm Schichtdicke aufgebracht und im
Abstand von 30 cm mit UV-Pauslampen vom Typ OSRAM L 40/70W
(Strahlungsbereich 200 - 500 nm) bestrahlt. Innerhalb von
2 Stunden polymerisiert dabei die Schmelze zu einem festen Gel;
15 das kontinuierlich vom Polymerisationsband abgenommen wird und
nach 48stündiger Lagerung bei Raum-Temperatur zu einem
70 - 75 %igen mahlbaren Festprodukt auftrocknet. Eine Probe
dieses Polymethacrylamids ergibt nach Teilverseifung 1,5 %ig in
0,5 %iger NaOH während 90 Minuten bei 80 - 90°C eine homogene
20 viskose Lösung mit einem Verseifungsgrad von 11 %, bezogen auf
eingesetztes Polymethacrylamid und einem $\eta_{\text{spez}} / \text{c}$ in 0,01 %iger
NaCl von 51 dl/g.

Beispiel 2

25 Polymerisation von Methacrylamid mit Regler

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet mit dem Unterschied, daß
anstelle von 500 ppm Benzoinethylether 1 000 ppm Benzoinethyl-
ether sowie 1 % Ameisensäure und 0,5 % Mercaptoethanol, alles
30 bezogen auf Feststoff, eingesetzt wird. Nach Verseifung (Ver-
seifungsgrad 12 %) wurde in 0,01 %iger NaCl ein $\eta_{\text{spez}} / \text{c}$ von
1,43 dl/g erhalten.

-10-13.

Beispiel 3

Anstelle von Benzoinethylether gemäß Beispiel 1 wurde mit
700 ppm Irgacure 651[®] der Firma Ciba-Geigy (Benzildimethylketal),
10 %ig in Dimethylformamid gelöst polymerisiert. Nach Teilver-
seifung ergaben sich in 0,01 %iger NaCl-Lösung η_{spez}/C -Werte
von 93 dl/g.

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3 mit der Änderung, daß
zusätzlich 0,13 % Ameisensäure und 0,13 % Mercaptoethanol
zugesezt werden. Nach Teilverseifung ergab sich in 0,01 %iger
NaCl ein η_{spez}/C -Wert von 4,79 dl/g.